

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-180458

(43)Date of publication of application : 12.07.1996

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

(21)Application number : 06-325872

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 27.12.1994

(72)Inventor : KUNITOMO HARUO

## (54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an optical recording medium with which many times of repetitive recording and erasing are possible by constituting a dielectric layer of a mixture composed of a chalcogen compd., rare earth fluoride and metal oxide which are respectively specific and specifying the film density thereof to 80% of the theoretical density.

CONSTITUTION: Powders of ZnS, SmF<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> are adjusted and mixed to 80:10:10 by mol ratio as a dielectric layer material and are molded by a hot press method to obtain a composite sintered target. A four-layered structure consisting of a dielectric layer/recording layer/dielectric layer/reflection plate is formed on a polycarbonate resin substrate. At this time, the dielectric layer is formed to have the film density of 80% of the theoretical density by high-frequency sputtering. Many times of repetitive recording and erasing are executable by using the optical recording medium formed in such a manner.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-180458

(43) 公開日 平成8年(1996)7月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 3 6 L	7215-5D		

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-325872	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月27日	(72) 発明者	国友 晴男 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 光学的情報記録用媒体

(57) 【要約】

【目的】 多数回の繰り返し記録・消去が行える相変化型の光学的情報記録用媒体を提供する。

【構成】 基板上に少なくとも相転移型光記録層、誘電体層を備えた光学的情報記録用媒体において、誘電体層が少なくともカルコゲン化合物、希土類弗化物及び金属酸化物を含有することを特徴とする光学的情報記録用媒体。

5

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくとも相転移型光記録層、誘電体層を備えた光学的情報記録用媒体において、誘電体層が少なくともカルコゲン化合物、希土類弗化物及び金属酸化物を含有することを特徴とする光学的情報記録用媒体。

【請求項2】 カルコゲン化合物が、 $ZnS$ 、 $ZnSe$  及び  $ZnTe$  からなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項1に記載の光学的情報記録媒体。

【請求項3】 希土類弗化物が、 $PmF_3$ 、 $SmF_3$ 、 $EuF_3$ 、 $GdF_3$ 、 $TbF_3$ 、 $DyF_3$ 、 $LaF_3$ 、 $CaF_3$ 、 $PrF_3$  及び  $NdF_3$  からなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項1に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項4】 金属酸化物が  $SiO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $ZrO_2$  及び  $Y_2O_3$  からなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項1に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項5】 誘電体層の膜密度が理論密度の80%以上であることを特徴とする請求項1に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項6】 誘電体層が、該誘電体を構成する複数の化合物の混合物からなるターゲットからスパッタリングにより成膜された膜であることを特徴とする請求項1に記載の光学的情報記録用媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はレーザー光などの照射により、高速かつ高密度に情報を記録、消去、再生可能な光学的情報記録用媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、情報量の拡大、記録・再生の高密度・高速化の要求に応える記録媒体として、レーザー光線を利用した光ディスクが開発されている。光ディスクには、一度だけ記録が可能な追記型と、記録・消去が何度でも可能な書き換え型がある。

【0003】 書き換え型光ディスクとしては、光磁気効果を利用した光磁気記録媒体や、可逆的な結晶状態の変化を利用した相変化媒体があげられる。相変化媒体は、外部磁界を必要とせず、レーザー光のパワーを変化させるだけで、記録・消去が可能である。さらに、消去と再記録を単一ビームで同時に行う1ビームオーバーライトが可能であるという利点を有する。

【0004】 1ビームオーバーライト可能な相変化記録方式では、記録膜を非晶質化させることによって記録ビットを形成し、結晶化させることによって消去を行う場合が一般的である。このような相変化記録方式に用いられる記録層材料としてはカルコゲン系合金薄膜を用いることが多い。

【0005】 例えば、 $Ge-Te$ 系、 $Ge-Te-Sb$ 系、 $In-Sb-Te$ 系、 $Ge-Sn-Te$ 系合金薄膜

2

等があげられる。なお、書き換え型とほとんど同じ材料・層構成により、追記型の相変化媒体も実現できる。この場合、可逆性がないという点でより長期にわたって情報を記録・保存でき、原理的にはほぼ半永久的な保存が可能である。

【0006】 追記型として相変化媒体を用いた場合、孔あけ型と異なりビット周辺にリムと呼ばれる盛り上がりが生じないため信号品質に優れ、また、記録層上部に空隙が不要なためエアーサンドイッチ構造にする必要がないという利点がある。一般に、書き換え型の相変化記録媒体では、相異なる結晶状態を実現するために、2つの異なるレーザー光パワーを用いる。

【0007】 この方式を、非晶質ビットと結晶化された消去・初期状態で記録・消去を行う場合を例にとりて説明する。結晶化は記録層の結晶化温度より十分高く、融点よりは低い温度まで記録層を加熱することによってなされる。この場合、冷却速度は結晶化が十分なされる程度に遅くなるよう、記録層を誘電体層ではさんだり、ビームの移動方向に長い楕円形ビームを用いたりする。

【0008】 一方、非晶質化は記録層を融点より高い温度まで加熱し、急冷することによって行う。この場合、上記誘電体層は十分な冷却速度（過冷却速度）を得るための放熱層としての機能も有する。さらに、上述のような、加熱・冷却過程における記録層の熔融・体積変化に伴う変形や、プラスチック基板への熱的ダメージを防いだり、湿気による記録層の劣化を防止するためにも、上記誘電体層からなる保護層は重要である。

【0009】 保護層材料の材質は、レーザー光に対して光学的に透明であること、融点・軟化点・分解温度が高いこと、形成が容易であること、適度な熱伝導性を有するなどの観点から選定される。十分な耐熱性及び機械的強度を有する保護層としては、まず、金属の酸化物や窒化物等の誘電体薄膜があげられる。

【0010】 これらの誘電体薄膜とプラスチック基板とは熱膨張率や弾性的性質が大きく異なるため、記録・消去を繰り返すうちに、基板からはがれてピンホールやクラックを生じる原因となる。また、プラスチック基板は、湿度によって反りを生じやすいが、これによっても保護膜のはがれが生じることがある。

【0011】 一方、新規な誘電体保護層として、 $ZnS$ を主成分とし、 $SiO_2$ や $Y_2O_3$ 等を混入させたものが提案されている。これらの複合化合物保護膜は純粋な酸化物あるいは窒化物誘電体膜に比べ、記録層としてよく使われる $Ge-Te-Sb$ 等のカルコゲナイド系合金薄膜に対する密着性に優れている。

【0012】 このため繰り返しオーバーライトに対する耐久性に加え、加速試験における膜剥離が少なく相変化媒体の信頼性をいっそう向上させている。

## 【0013】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、複合化

3

合物は単に混合すれば良い特性を発揮するというわけではない。組成範囲、複合膜の物性によっては、個々の純粋化合物を用いる場合よりもかえって信頼性を低下させる場合もある。

【0014】従来、カルコゲナイド系元素を含む化合物であるZnS、ZnSe等に酸化物、窒化物、弗化物、炭化物等を混合させた保護膜については数多くの提案がされているが、一部において最適な組成範囲を記載するのみであり、その組成の混合物を用いても、必ずしも元の純粋な化合物単体からなる保護層よりすぐれた特性が

得られなかった。  
【0015】これは、上記複合物の物性がそれを構成する化合物とは大きく異なるため、製造法その他による物性変化が予測不可能であったためである。例えば、上記複合化合物からなる保護層を形成するにあたりスパッタ法が広く用いられているが、複合ターゲットを用いる場合と、個々の化合物ターゲットを用いて同時スパッタする場合とでは当然得られる複合化合物保護膜の物性は異なってくる。

【0016】また、同一製造法でも、スパッタ時の圧力等により、物性が変化するのとは周知の事実である。こうした、保護膜物性のばらつきが存在するなかで、いかに相変化媒体に適した複合保護膜を見い出すが課題であった。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の光学的情報記録用媒体は、基板上に少なくとも相転移型光記録層、誘電体層を備えた光学的情報記録用媒体において、該誘電体層が少なくともカルコゲン化合物、希土類弗化物及び金属酸化物を含むことを特徴とする。上記カルコゲン化合物としては好ましくはZnS、ZnSe及びZnTeの群から選ばれた少なくとも一種を用いるのが好ましい。

【0018】希土類弗化物としてはPmF<sub>3</sub>、SmF<sub>3</sub>、EuF<sub>3</sub>、GdF<sub>3</sub>、TbF<sub>3</sub>、DyF<sub>3</sub>、LaF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>、PrF<sub>3</sub>及びNdF<sub>3</sub>の群から選ばれた少なくとも一種を用いるのが好ましい。酸化物としてはSiO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>及びY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の群から選ばれた少なくとも一種を用いるのが好ましい。

【0019】上記誘電体層は、この誘電体を構成する複数の化合物の混合物で構成された複合スパッタリングターゲットを用いて形成するのが好ましい。次に、本発明による光学的記録用媒体の構成について述べる。本発明の光学的記録用媒体は通常、少なくとも、基板/誘電体層/記録層/誘電体層/反射層の構成を有し、基板には、ポリカーボネート、アクリル、ポリオレフィンなどの透明樹脂、あるいはガラス等を用いることができる。

【0020】基板表面には上記特性を満たす誘電体が、通常は、100から5000Åの厚さに設けられる。誘電体層の厚みが100Å未満であると、基板や記録膜の変形防止効果が不十分であり、保護層としての役目をな

4

さない。5000Åを超えるとでは誘電体層自体の内部応力や基板との弾性特性の差が顕著になって、クラックが発生しやすくなる。

【0021】本発明においては、誘電体層に2種以上の異なる化合物の混合物を用いる。すなわち、少なくともカルコゲン化合物と希土類弗化物及び金属酸化物を含む。カルコゲンとは硫黄、セレン、テルル、ポロニウム、の4元素を言う。カルコゲン化合物は、好ましくはZnS、ZnSe及びZnTeの群から選ばれた少なくとも一種が用いられる。カルコゲン化合物の誘電体層中の含有量は50～90mol%程度が望ましい。

【0022】希土類弗化物としては、好ましくはPmF<sub>3</sub>、SmF<sub>3</sub>、EuF<sub>3</sub>、GdF<sub>3</sub>、TbF<sub>3</sub>及びDyF<sub>3</sub>の群から選ばれた少なくとも一種である。希土類弗化物の誘電体層中の含有量は5～40mol%程度が望ましい。また金属酸化物は好ましくはSiO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>及びY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の群から選ばれた少なくとも一種である。金属酸化物の誘電体層中の含有量は5～40mol%程度が望ましい。

【0023】誘電体層は、カルコゲン化合物と希土類弗化物及び金属酸化物の合計量が主成分(50mol%以上好ましくは80mol%以上)であれば良く、他の誘電体が混合されていても良い。他の誘電体としてはSiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、BaO、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が挙げられる。誘電体層に他の誘電体を混入する場合、1000℃以上の耐熱性と光学特性が保たれていることが必要となる。

【0024】1000℃以上の耐熱性とは、融点が1000℃以上を保ち、1000℃に加熱しても分解を起こさないことをいう。また、光学特性とは、500Åの厚さで光吸収係数が0.02以下であることをいう。上記誘電体層の膜密度は理論密度の80%以上であることが好ましい。

【0025】ここで膜の理論密度は下記式で示され、各構成化合物のバルク状態での密度にその構成化合物のモル含有率を乗じたものの積算値である。

理論密度=Σ{(構成化合物バルク状態の密度)×(構成化合物モル含有率)}

混合物誘電体層の密度をこのようにすることで、繰り返し記録及び経時変化に対する耐久性を著しく向上させることができる。

【0026】膜密度をコントロールするにはスパッタリング時の真空度を調節することにより行い得る。膜密度を高くするには真空度を低く(アルゴンガス圧を低く)するのが良く、通常は真空度を1Pa以下、好ましくは0.8～0.1程度とするのが良い。上記誘電体層は、膜を構成する複数の化合物の混合物で構成された複合スパッタリングターゲットを用いて設けることが好ましい。

【0027】これは上記複合化合物からなる誘電体層を形成するにあたり、通常スパッタ法が広く用いられてい

5

るが、複合物ターゲットを用いる方が、個々の化合物ターゲットを用いて同時スパッタするのと比べて、得られる複合化合物保護膜の構成元素の均一性が勝っているために保護膜としての特性も優れたものとなるため好ましい。

【0028】本発明の媒体の記録層は相変化型の記録層であり、その厚みは、100 Åから1000 Åの範囲が好ましい。記録層の厚みが100 Åより薄いと十分なコントラストが得られ難く、また結晶化速度が遅くなる傾向があり、短時間での記録消去が困難になる。一方1000 Åを越すとやはり光学的なコントラストが得にくくなり、また、クラックが生じやすくなるので好ましくない。

【0029】なお、記録層及び誘電体層の厚みは多層構成に伴う干渉効果も考慮して、レーザー光の吸収効率が良く、記録信号の振幅すなわち記録状態と未記録状態のコントラストが大きくなるように選ばれる。記録層としてはGeSbTeやInSbTeといった3元化合物がオーバーライト可能な材料として選ばれる。これらの3元化合物に0.1~10原子%のSn、In、Pb、As、Se、Si、Bi、Au、Ti、Cu、Ag、Pt、Pd、Co、Ni等のうちから、一種またはそれ以上の元素を添加して結晶化速度、光学定数、耐酸化性を改善することも有効である。

【0030】外側の保護層（基板側でない保護層）の上に光学的反射層と熱変形防止のためのハードコート層等を設けるが、光学的反射層は反射率の大きい物質が好ましく、Au、Ag、Cu、Al等が用いられる。この反射層は、記録層が吸収した熱エネルギーの拡散を促進する効果があるため、熱伝導度制御等のためTa、Ti、Cr、Mo、Mg、V、Nb、Zr等を少量加えるのが良い。

【0031】記録層、誘電体層、反射層はスパッタリング法などによって形成される。記録膜用ターゲット、保護膜用ターゲット、必要な場合には反射層材料用ターゲットを同一真空チャンバー内に設置したインライン装置で膜形成を行うことが各層間の酸化や汚染を防ぐ点で望ましい。また、生産性の面からもすぐれている。

#### 【0032】

【実施例】以下実施例をもって本発明を詳細に説明する。

#### 実施例1

誘電体層材料としてZnSとSmF<sub>3</sub>及びSiO<sub>2</sub>の粉体をmol比にして80対10対10となるよう調整混合し、ホットプレス法にて複合焼結体ターゲットを得た。

【0033】ポリカーボネート樹脂基板上に電体層／記

6

録層／誘電体層／反射層を設け、4層構造の記録媒体を作成した。各層の厚みは、下部誘電体層1800 Å、記録層300 Å、上部誘電体層300 Å、反射層1000 Åとした。記録層の組成はGe<sub>(22.2)</sub>Sb<sub>(22.2)</sub>Te<sub>(55.6)</sub>である。

【0034】反射層はAl合金を用いた。誘電体層はArガス圧力0.7 Paで高周波(13.56 MHz)スパッタリングにより成膜した。膜密度は3.3 g/ccであり理論密度の84%であった。記録層及び反射層はArガス圧力0.7 Paで直流スパッタリングにより成膜した。

【0035】さらに厚み約4 μmの紫外線硬化樹脂を設けた。このディスクをさらにArイオンレーザーを用いて初期化すなわち記録層の結晶化処理を行ったのち、以下の条件でディスクの動特性を評価した。10 m/sの線速度で回転させながら4 MHz、デューティー50%のパルス光を用い記録パワー13 mW、ベースパワー7.5 mWで繰り返しオーバーライトを行い、所定の回数に達する度にC/N比の測定を行った。結果は図1に示すよう繰り返し一万回でC/Nの低下は10回目と比較して約2 dBであり、繰り返し10万回でのC/Nの低下は10回目と比較して約5 dBであった。

#### 【0036】比較例1

実施例1において保護層材料としてZnS及びSmF<sub>3</sub>をそのmol比が40対60のものを用いたこと以外は同様にしてディスクを作成し、同様な動特性評価を行った。結果は図2に示すよう繰り返し1千回でC/Nの低下は10回目と比較して約5 dBであった。なお膜密度は5.9 g/ccであり理論密度の95%であった。

#### 【0037】実施例2

実施例1の保護層材料にZrO<sub>2</sub>を10 mol%混合して用いたこと以外は同様にしてディスクを作成し、同様な動特性評価を行った。結果は実施例1とほぼ同様であった。

#### 【0038】

【発明の効果】本発明の光学的記録用媒体を用いることにより多数回の繰り返し記録・消去が行え、この種の繰り返し記録・消去可能な媒体の実用化に多いに有効である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例におけるC/Nの変化を示すグラフ

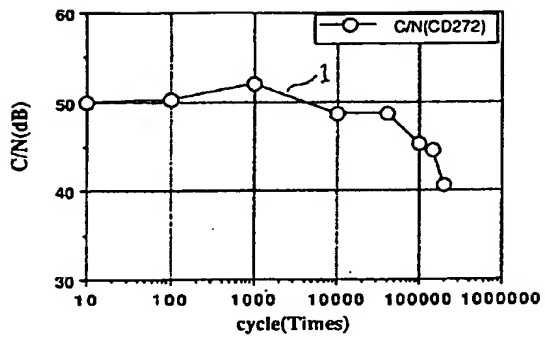
【図2】 比較例におけるC/Nの変化を示すグラフ

#### 【符号の説明】

1 実施例1のグラフ

2 比較例1のグラフ

【図1】



【図2】

